

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

H 0 1 M 4/58

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平4-116932

(22)出願日 平成4年(1992)4月9日

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地

(72)発明者 藤本 正久

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋

電機株式会社内

(72)発明者 好永 宣之

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋

電機株式会社内

(72)発明者 高橋 昌利

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋

電機株式会社内

(74)代理人 弁理士 松尾 智弘

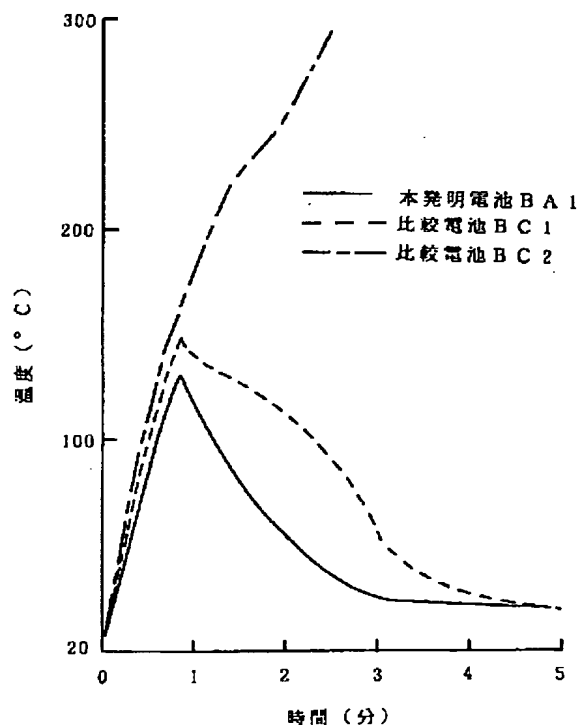
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池

(57)【要約】

【構成】  $\text{LiPF}_6$  含有電解液が使用されてなるリチウム二次電池であって、リチウムを吸蔵放出可能な負極材料として、天然黒鉛と人造黒鉛との混合物が使用されてなる。

【効果】 負極材料たる炭素材料として天然黒鉛と人造黒鉛との混合物が使用されているので、炭素材料と  $\text{LiPF}_6$  とが急激に反応することがなく、電池が破損したり破裂したりする危険性がない。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\text{LiPF}_6$  含有電解液が使用されてなるリチウム二次電池であって、リチウムを吸蔵放出可能な負極材料として、天然黒鉛と人造黒鉛との混合物が使用されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 前記混合物は前記人造黒鉛を10～50重量%含有するものである請求項1記載のリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、リチウム二次電池に係わり、特に安全性の向上を目的とした負極材料の改良に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 近年、リチウム二次電池の負極材料として、可撓性に優れること、モッシー状のリチウムが電析するおそれがないことなどの理由から、コークスが、従来のリチウム金属に代わる材料として検討されている。かかるリチウム二次電池としては、負極材料としてコークスを、また電解液としてヘキサフルオロリン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ ) を非水系溶媒に溶かした電解液を使用したものが提案されている。

【0003】 ところで、本発明者らが他の炭素材料を検討したところ、リチウムを吸蔵放出可能な量（容量）がコークスに比し大きい点で、黒鉛、とりわけ天然黒鉛が、負極材料として、好適であることが分かった。

【0004】 しかしながら、天然黒鉛を単独で使用した場合、常温においては何ら問題はないものの、短絡などにより電池温度が高くなると、天然黒鉛と電解液中に含まれる  $\text{LiPF}_6$  とが急激に反応（過反応）し、電池が破損、破裂する危険性があることが分かった。因みに、コークスには、このような危険性はない。

【0005】 本発明は、以上の事情に鑑みなされたものであって、その目的とするところは、容量が大きく、しかも安全性が高いリチウム二次電池を提供するにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するための本発明に係るリチウム二次電池（以下、「本発明電池」と称する。）は、電解液の溶質として  $\text{LiPF}_6$  が使用されてなるリチウム二次電池であって、リチウムを吸蔵放出可能な負極材料として、天然黒鉛と人造黒鉛との混合物が使用されてなる。

【0007】 本発明は、高温下において  $\text{LiPF}_6$  と過反応し易い天然黒鉛（斜方晶系）に、 $\text{LiPF}_6$  との反応性が低い人造黒鉛（六方晶系）を配合することにより、過反応を抑制することを実現したものであるが、本発明における人造黒鉛の好適な配合比率は、10～50重量%、より好ましくは15～30重量%である。人造黒鉛の配合比率が、10重量%未満であると、過反応抑

制効果が十分に発現されず、また50重量%を越えると、増量に応じた過反応抑制効果が期待できないばかりでなく充放電特性が低下する傾向があるので、ともに好ましくない。

【0008】 何故、天然黒鉛に人造黒鉛を配合することにより黒鉛と  $\text{LiPF}_6$  との過反応が抑制されるのかについては、本発明者らにおいても必ずしも明らかではないが、X線回折によるc軸方向の結晶子の大きさ（ $l_c$ ）や格子面（002）面におけるd値（ $d_{002}$ ）などについての両者の相違に起因して、人造黒鉛の  $\text{LiPF}_6$  との反応性が天然黒鉛のそれに比し低いと推察される。因みに、通常、天然黒鉛のc軸方向の結晶子の大きさは1000Å以上、 $d_{002}$  は3.35Å程度であるのに対して、人造黒鉛のそれらは、それぞれ200～950Å以上、3.35～3.45Åである。

【0009】 本発明電池は、安全性を向上させるために、天然黒鉛に、それに比し  $\text{LiPF}_6$  との反応速度が遅い人造黒鉛を配合してなる混合黒鉛を負極の炭素材料として使用した点に特徴を有する。それゆえ、正極活物質、電解液溶媒、セパレータ（液体電解質を使用する場合）などの種類については、種々の材料を制限なく使用することが可能である。

【0010】 たとえば、正極活物質としては、リチウムを吸蔵放出可能な物質であれば特に制限なく使用することができ、 $\text{Li}_2\text{FeO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$  などのトンネル状の空孔を有する酸化物や、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$  等の層状構造を有する金属カルコゲン化合物が例示されるが、組成式  $\text{Li}_x\text{MO}_2$  又は  $\text{Li}_y\text{M}_2\text{O}_4$ （ただし、Mは遷移元素、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 2$ ）で表される複合酸化物が好ましい。上記組成式で表される複合酸化物の具体例としては、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiCrO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  が例示される。これらの正極活物質は、常法により、アセチレンブラック、カーボンブラック等の導電剤及びポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）等の結着剤と混練して正極剤として使用される。

【0011】 また、 $\text{LiPF}_6$  含有電解液を調製する際の溶媒としても、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、又はこれらの混合溶媒などの他、従来リチウム二次電池用として使用され、或いは提案されている種々の非水系溶媒を用いることができる。

## 【0012】

【作用】 本発明電池においては、天然黒鉛に、それに比し  $\text{LiPF}_6$  との反応速度の遅い人造黒鉛を配合した混合黒鉛がリチウムを吸蔵放出可能な負極材料として使用されているので、負極材料と  $\text{LiPF}_6$  との過反応が起こりにくい。

## 【0013】

【実施例】 以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細

に説明するが、本発明は下記実施例により何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

#### 【0014】（実施例1）

〔正極の作製〕正極活物質としての $\text{LiCoO}_2$ に、導電剤としてのアセチレンブラックと、結着剤としてのフッ素樹脂ディスパージョンとを、重量比90：6：4の比率で混合して正極合剤を得た。次いで、この正極合剤を正極集電体としてのアルミニウム箔の両面にドクターブレード法により塗布し、乾燥して正極を作製した。

【0015】〔負極の作製〕天然黒鉛80重量部と人造黒鉛20重量部とを均一に混合し、次いでこの混合黒鉛と結着剤としての $\text{PVdF}$ とを、重量比95：5の比率で混合し、これを溶剤（ $\text{N}$ -メチルピロリドン）に分散させてスラリーとした後、負極集電体としての銅箔の両面にドクターブレード法により塗布し、乾燥して、負極を作製した。

【0016】〔電解液の調製〕エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの等体積混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$ を1モル/リットル溶かして電解液を調製した。

【0017】〔本発明電池BA1の作製〕以上の正負両極及び電解液を用いて本発明に係る円筒型のリチウム二次電池BA1を作製した（電池寸法：直径14.2mm；長さ50.0mm）。なお、セパレータとしてイオン透過性のポリプロピレン製の微孔性薄膜（ポリプラスチックス社製、商品名「セルガード2400」）を用いた。

【0018】図1は作製した電池BA1の断面図であり、同図に示す電池BA1は、正極1及び負極2、これら両電極を隔離するセパレータ3、正極リード4、負極リード5、正極外部端子6、負極缶7などからなる。正極1及び負極2は非水電解液が注入されたセパレータ3を介して渦巻き状に巻き取られた状態で負極缶7内に收容されており、正極1は正極リード4を介して正極外部端子6に、また負極2は負極リード5を介して負極缶7に接続され、電池BA1内部で生じた化学エネルギーを電気エネルギーとして外部へ取り出し得るようになっている。

【0019】（比較例1）混合黒鉛に代えてコークスを使用したこと以外は実施例1と同様にして、比較電池BC1を作製した。

【0020】（比較例2）混合黒鉛に代えて天然黒鉛を一種単独で使用したこと以外は実施例1と同様にして、比較電池BC2を作製した。

【0021】（容量特性）本発明電池BA1、比較電池

BC1及びBC2について、充放電時の電池電圧と充放電容量との関係、充電電流200mAで充電終止電圧4.1Vまで充電した後、放電電流200mAで放電終止電圧3Vまで放電を行い、各電池の電池特性を調べた。図2は、各電池の電池特性を、縦軸に電池電圧（V）を、また横軸に容量（mAh）をとって示したグラフである。

【0022】同図より、本発明電池BA1及び比較電池BC2では、容量の大きい黒鉛が使用されているので、500mAhもの大きな電池容量を有しているのに対して、比較電池BC1では、容量の小さいコークスが使用されているため、350mAhと、電池容量が小さいことが分かる。

【0023】（短絡試験）各電池について短絡試験を行った。図3は、短絡試験における短絡後の温度上昇の様子を、縦軸に電池温度（ $^{\circ}\text{C}$ ）を、横軸に短絡開始後の時間（分）をとって示したグラフである。

【0024】同図より、混合黒鉛を使用した本発明電池BA1及びコークスを使用した比較電池BC1では、短絡しても130 $^{\circ}\text{C}$ 程度までしか上昇せず、また短絡後1分後には常温付近まで温度が下がるため安全であるのに対して、天然黒鉛単独を使用した比較電池BC2では、過反応が起こるため、短絡後急激に温度が上昇し、3分経過後は300 $^{\circ}\text{C}$ 近くまで電池温度が上昇し、電池が破裂する虞れがあるので極めて危険であることが分かる。

【0025】叙上の実施例では本発明を円筒型電池を具体例に挙げて説明したが、電池の形状に特に制限はなく、本発明は扁平型、角型等、種々の形状のリチウム二次電池に適用し得るものである。

#### 【0026】

【発明の効果】本発明電池においては、負極材料たる炭素材料として天然黒鉛と人造黒鉛との混合物が使用されているので、炭素材料と $\text{LiPF}_6$ とが急激に反応することがなく、電池が破損したり破裂したりする危険性がないなど、本発明は優れた特有の効果を奏する。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】円筒型の本発明電池BA1の断面図である。

【図2】電池特性図である。

【図3】短絡後の温度上昇の様子を示すグラフである。

#### 【符号の説明】

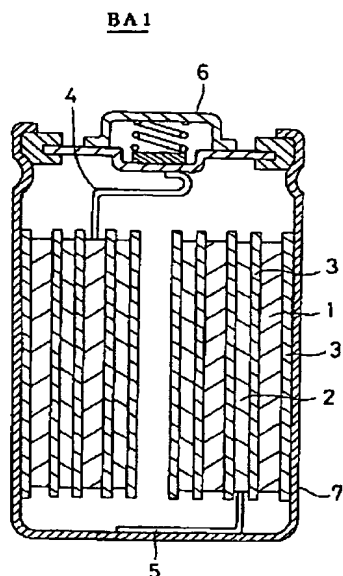
BA1 円筒型の本発明電池

1 正極

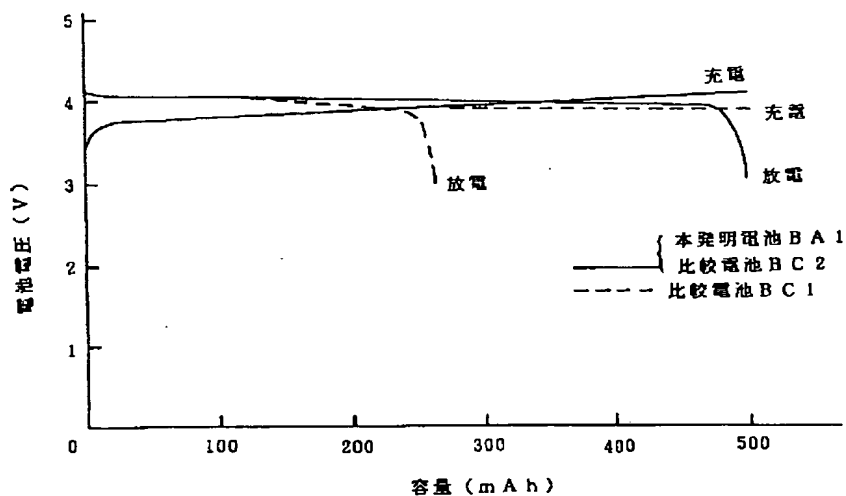
2 負極

3 セパレータ

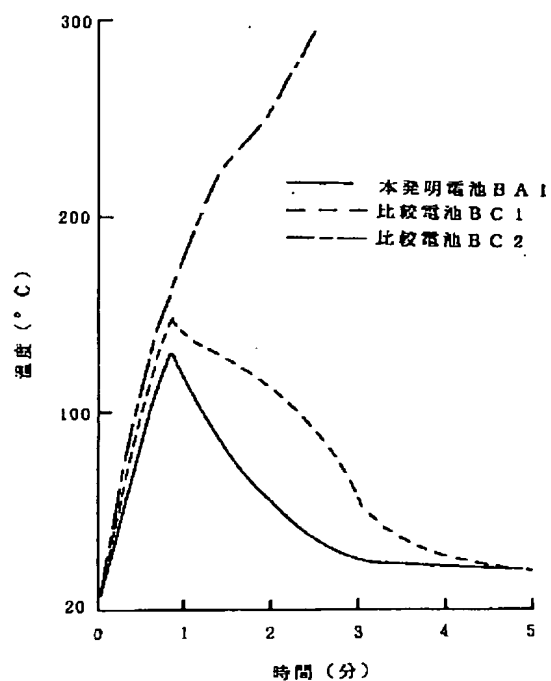
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72) 発明者 森脇 和郎  
大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋  
電機株式会社内

(72) 発明者 西尾 晃治  
大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋  
電機株式会社内